

Abstract attached

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-5552

⑬ Int. Cl.³

G 03 G 5/06

5/09

H 01 L 31/08

識別記号

1 0 3

1 0 1

府内整理番号

7265-2H

7265-2H

6824-5F

⑬ 公開 昭和56年(1981)1月21日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 電子写真用感光体

⑫ 特 願 昭54-80749

⑫ 発明者 澤田学

⑬ 出願 昭54(1979)6月28日

東京都中央区京橋二丁目3番13

⑭ 発明者 藤野孝治

号東洋インキ製造株式会社内

東京都中央区京橋二丁目3番13

号東洋インキ製造株式会社内

⑭ 発明者 高野繁正

⑬ 出願人 東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋二丁目3番13

号

明細書

1. 発明の名称 電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

1. P型色素を内層としN型色素を外層として収着させたペリレン系顔料を結合剤中に分散し、これを導電性支持体に塗布した電子写真用感光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、2種の色素収着を施したペリレン系顔料を導電性色素として用いた光感度、繰り返し使用による面質安定性など優れた電子写真用感光体に関する。

一般に電子写真方式にはゼロクラフィー方式のごとくセレン、硫化カドミウムなどの導電性色素を金属ドラム上に薄膜状に形成した感光体を暗所にて帯電させ、光像を照射(露光)し静電潜像を形成させた後、トナーにより可視像を作り(現像)これを紙等に転写定着する方法、あるいはエレクトロファックス方式のように導電性層を紙上に設け、この感光体上に帯電、露光、現像及び定着により導電性層上に永久可視像を得る方法がある。

電子写真感光体の導電性色素として現在広く用いられている

るものに、無定形セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、ポリビニルカルバゾール等がある。無定形セレンは導電性色素としての特性は良好であるが、製法が蒸着によらねばならず製造がむずかしく、蒸着膜は可操作性がなく、しかも毒性が強いため、その取り扱いに注意を要し、また高価であるという欠点がある。硫化カドミウム、酸化亜鉛は結合剤樹脂に分散させた導電性層の形で用いられるが、樹脂/導電性色素の重量比が0.2~0.3以下でないと実用性のある感度が得られないため、可操作性、平滑度、硬度、引張り強度、耐摩耗性などの機械的な性質に欠点を有する。したがって、そのままでは反復使用に耐えることが出来ない。硫化カドミウムには毒性の問題にも考慮が必要である。一方、ポリビニルカルバゾールは電荷保持力、透明性、高分子感光材の自己成長性などの利点を持ちながら、光感度が無機感光材料に比較して著しく劣るため、感度向上に優れた増感剤を開発しなければ実用に供せない。

一方、ペリレン系顔料を導電性色素として用いた電子写真感光体も提案されており、無機導電体を用いた電子写真感光体に無い性質、例えば可操作性、加工性、無毒性などに優れているが、感度および電子写真感光体を繰り返し使用する場合の面質安定性が必ずしも充分でなく、実用上は問題があった。

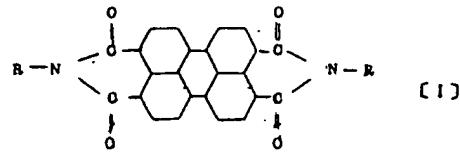
1章
附記

従来より、ペリレン系顔料などの有機顔料を光導電体素子として用いた電子写真感光体の増感法としては、化学増感、光学増感の2法が知られ、化学増感剤としては、トリニトロアントラセン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノンなどの多種もしくは複素環ニトロ化合物、アントラキノンなどのキノン類、テトラノチル-P-フェニレンジアミンなどの芳香族アミン類、およびテトラシアノエチレンなどのニトリル化合物などが知られている。また光学増感剤としては、キサンテン系染料、キノリン系染料などが知られており、それぞれ増感効果が知られている。しかしながら、実用に供した場合、未だ感度が若干不足であり、また感光体を繰り返し使用した場合における画質の変化、特に初期における変化が実用上の問題点となっている。

本発明は優れた光感度を持つと共に繰り返し使用による感度の安定性に優れたペリレン系顔料を用いた感光体に関する。すなわち、N型色素とP型色素との組合せによる2種の色素吸着を施したペリレン系顔料を接着剤中に分散させてなる光導電性組成物を導電性基板上に形成せしめてなる電子写真感光体である。

本発明において、ペリレン系顔料とは下記一般式〔1〕で示される自体公知のものである。

- 3 -



(ただし、式中RはH、アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基を示す。)

RがP-エトキシフェニル基のものはCI.Pigment Red 123、3,5-ジメチルフェニル基のものはCI.Pigment Red 149、メチル基のものはCI.Pigment Red 179、P-メトキシフェニル基のものはCI.Pigment Red X 190、P-クロロフェニル基のものはPigment Red 189、また、水素原子のものはPigment Brown 26として知られている。

本発明に用いる光導電体素子はペリレン系顔料にP型色素を内層としN型色素を外層として吸着させたものであり、P型色素、N型色素の種類、およびペリレン系顔料への吸着処理方法によって、増感効果および繰り返しによる感度の安定性等は変ってくるが、適切な組合せを選択することにより、単なる光学増感以上の効果が得られる。

ペリレン顔料に色素吸着を施す場合、P型色素を吸着させた

- 4 -

後、N型色素を吸着させると増感効果が大きく有利である。しかしながら、P型色素とN型色素の2種の色素をペリレン系顔料表面上に同時に吸着させても増感効果および繰り返し使用による画質の安定性の向上が認められる。この場合は、吸着操作が同時であっても、ペリレン系顔料には親和力の問題からP型色素が先に吸着しやすく、N型色素がその後から吸着してゆく割合が多く、上記のように順序立てて吸着操作を行なった場合と同じ層構造になった顔料粒子が多く出来る。

ここでN型色素とは、アミノ基またはその誘導基を有するトリフェニルメタン、ジフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、アジン、チアジン、チアゾール、オキサジン、アゾなどの各種染料およびペリノン系顔料、ペリレン系顔料などである。また、P型色素とはスルホン基またはカルガキシル基を有するアゾ、アントラキノン、トリフェニルメタン、ニトロ、ニトロソ、キサンテン、アジン、キノリン、フタロシアニンなどの各種の染料およびフタロシアニン系顔料である。特にペリレンペーミリオン-ローズベンガル-マラカイトグリーンの組合せ、およびペリレンペーミリオン-鋼フタロシアニン-マラカイトグリーンの組合せは良好な結果が得られた。ペリレン系顔料に対する色素吸着は例えば該色素が染料の場合、まず、P型色素

を常温下で水または水-メタノール混合浴液に飽和量溶解させ、その飽和水浴液100部に対し0.1~1.0部のペリレン系顔料を入れ3時間以上攪拌し、口過後さらにN型色素の飽和水浴液100部中に入れ0.5~3時間放置後口過、乾燥をすることによって行なわれる。また、用いる色素が顔料である場合は、ペリレン系顔料面上に例えばフタロシアニン系顔料を蒸着することによって行なわれるが、このフタロシアニン系顔料はペリレン系顔料10部に対して0.01部以下で、ペリレン系顔料表面上に薄く均質に蒸着させることが好ましい。

また、前記法に較べてやや増感効果が劣るが、P型色素とN型色素を水または水-メタノール混合浴液に飽和量溶解した水浴液100部に0.1~1.0部のペリレン系顔料を入れ色素吸着を同時に行なうことも可能である。

次に、この二層色素吸着を行なった光導電体素子を接着剤樹脂と溶剤と共にボールミル、サンドミル、ロールミル、アトライター、振動ミルなどの混練分散機で均一な分散を行ない、光導電性組成物を作製する。

また、光導電性組成物中に通常の化学増感剤または光学増感剤を添加することもでき、光学増感剤としては、やはりP型色素とN型色素の組み合わせであってもよい。

- 6 -

本発明に係るる結合剤樹脂としてはメラミン樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリカーボネート樹脂、成形素導体などの体積固有抵抗が10¹² ohm以上的絶縁性を有する結合剤樹脂である。

この光導電性組成物を電子写真感光体に通常用いられるアルミニウム板、導電処理した紙、プラスチックフィルムなどの導電性支持体上に塗布し、光導電性層を形成する。塗布方法としては、必要ならば光導電性組成物に溶剤を加えて粘度を調整し、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、リバースロールコーター、スプレーコーター、ホットコーター、スクイーズコーター等の塗布方式で被膜形成を行なう。塗布後、光導電性層として充分な帯電電位が付与されるようになるまで適当な乾燥装置を用いて乾燥を行なう。

本発明による電子写真感光体は、従来より行なわれている顔料での光学増感に較べ増感効果が大きく、かつ繰り返し使用による感度の安定性が改良されており優れた特徴を持つものである。

すなわち、ベースとなる顔料とP型色素とN型色素との組み合せによって、増感効果は大きく変わってくるが適当なP型色素

とN型色素との組み合せを選ぶと卓なる光学増感以上の効果がある。また本発明による感光体は、樹脂/光導電素子が重量比で1以上であり、例えば、微化亜鉛を用いた感光体の場合に比べ樹脂量が多く、被膜の物理的強度があり、可操作性に富む。また導電性支持体との接着力が大きい、耐湿性が良好である、経時変化が少ない、毒性上の問題がない、製造が容易であり安価である等の実用上優れた特徴を持つ。以下例をあげて説明する。

実施例1

水90部(以下、部とは重量部を示す。)、メタノール10部の混合液に、ローズベンガルを飽和量溶解させる。次にこの飽和溶液100部にメリレンペーミリオン1部を入れ往復式振とう機にて4時間よく振とうする。次にフィルターでロ過を行ないロ過物を減圧下80℃で乾燥させた後、再び、これを水90部、メタノール10部混合液のマラカイトグリーン飽和溶液100部に入れ1時間振とうする。さらにこれをロ過し、減圧下80℃で乾燥後、粉碎を行ない2層色素処理を行なった光導電素子を得た。

次に、この光導電素子1部、アクリルポリオール(武田薬品工業製、タケタックA-702)3.6部、エポキシ樹脂(シエル化学社製、エボン1007)0.5部、メチルエチルケトン

- 8 -

1.2部およびセロソルブアセテート1.2部からなる組成物を磁製ボールミルにて48時間練肉を行ない光導電性組成物を得る。次に、この光導電性組成物を厚さ5μのアルミニウム板と7.5μのポリエスチルフィルムとのラミネートフィルムのアルミニウム上に乾燥膜厚が8μになるようにロールコートし、110℃に均一加熱されたオーブン中に1時間置き、電子写真感光体とした。この感光体をサンプルAと呼ぶ。こうして得られたサンプルAに対して-5.5KV、コロナギャップ10mm、10m/minの帯電スピードでコロナ放電を与え、放電停止後10秒後に2854Kのタンクステン光源にて10Luxの照度で露光する。この時の露光直前の電位が50V低下するのに要した光の照射量を感度とした。この様にして測定したサンプルAは最大表面帯電量-550V、感度5.7Lux·secであり帯電性、感度ともに実用に充分な値であった。

実施例2～5

実施例1と同様の方法で、ベースとなるペリレンペーミリオン(CI.Pigment Red 123)顔料に対して表1で示すような色素I、IIをその順で吸着させた光導電素子を実施例1と同様に感光体としたものをサンプルB～Eとした。サンプルB～Eに係る色素Iは、いずれもP型色素であり、色素IIはN型色

素である。各サンプルの帯電量、感度の測定は実施例1と同様に行ない、その結果は表1中に示すが、いずれも優れた感度を持つものが得られた。

- 10 -

表 1

実施例	ベース顔料	色素 I	色素 II	耐電量 (V)	感度 (Lux·sec)	サンプル名
2	ベリレンバーミリオン	シリアルバーフラグ	クリスタルバイオレット	-530	6.2	B
3	同	上	ローベンガル	クリアントグリーン	-520	0
4	同	上	プロムフェノールブルー	クリスタルバイオレット	-500	D
5	Ci Pigment Red 190	ベリレンレッド	ローズベンガル	マラカイトグリーン	-550	E

-11-

実施例 6

ベリレンバーミリオン 100 部をバイレックス製ガラス管に入れ、10⁻¹ mmHg の減圧下、ベリレンバーミリオン上に銅フタロシアニンを蒸着する。蒸着量は 0.05 部であった。次にこれにさらに実施例 1 と同様の方法でマラカイトグリーンを蒸着させ、銅フタロシアニン、マラカイトグリーンの 2 色素で処理を施したベリレン顔料による光導電素子 P を作り、この光導電素子 P を用いて実施例 1 と同様にして感光体とする。この感光体について、実施例 1 と同様に、帯電量、感度を測定すると、帯電量 -550 V、感度 6.1 Lux·sec であった。

比較例 1 ～ 4

ベリレンバーミリオンに、実施例 1 と同様の方法で、表 2 で示すような色素を蒸着させ光導電素子とし、さらに感光体としたものをサンプル G ～ J とする。サンプル G, H は、1 種の色素を蒸着させたものであり、I は、2 種の N 型色素を蒸着させたものであり、J は 2 種の P 型色素を蒸着させたものである。ただし、I, J の各サンプルの 2 種の色素は同時に蒸着操作を行なったものである。各サンプルの帯電量、感度の測定は実施例 1 と同様に行なった。結果は、表 2 中に示すが、P 型色素、N 型色素のいずれかから 1 種による色素蒸着、あるいは P 型

-12-

色素と P 型色素の 2 種の色素蒸着を施したベリレン顔料、あるいは N 型色素と N 型色素の 2 種の色素蒸着を施したベリレン顔料は、実施例 1 ～ 6 で示した N 型色素と P 型色素との組合せによる 2 種の色素蒸着を施したベリレン顔料に比べて感光体にした場合、感度が劣っていた。

表 2

比較例	ベース顔料	色素	耐電量 (V)	感度 (Lux·sec)	サンプル名
1	ベリレンバーミリオン	マラカイトグリーン	-520	3.5	G
2	同	上	ローズベンガル	-530	H
3	同	上	クリスタルバイオレット ・クリアントグリーン	-580 -580	I
4	同	上	プロムフェノールブルー ・ローズベンガル	-560 -560	J

-14-

-13-

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)**End of Result Set** [Generate Collection](#) [Print](#)

L22: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jan 21, 1981

DERWENT-ACC-NO: 1981-18521D

DERWENT-WEEK: 200391

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electrophotographic photoreceptor - has photoconductive compsn. layer contg. perylene pigment particles coated with cationic and anionic dyes

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
TOYO INK MFG CO	TOXW

PRIORITY-DATA: 1979JP-0080749 (June 28, 1979)

[Search Selected](#)[Search All](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 56005552 A	January 21, 1981		000	
<input type="checkbox"/> JP 86061380 B	December 25, 1986		000	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 56005552A	June 28, 1979	1979JP-0080749	

INT-CL (IPC): G03G 5/06; H01L 31/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56005552A

BASIC-ABSTRACT:

The photoreceptor is mfd. by coating (I) a conductive supporting base with (II) an organic photoconductive compsn. prep'd. by dispersing (a) perylene pigment particles doubly coated with (b) the inner layer of cationic dye and (c) an outer layer of anionic dye in (d) a binder resin. Perylene pigment (e.g. Perylene Vermilion) is sensitised by treating with satd. aq. (methanolic) soln. of cationic dye, and then with satd. aq. soln. of anionic dye. The dye molecules are held on the perylene pigment particles by sorption. The sensitised pigment particles are mixed with binder resin (e.g. polyurethane, acrylate resin, etc.) which may contain chemical and/or spectral sensitisers. The resulting photoconductive compsn. is applied to the conductive base (e.g. metallised plastic film, etc.) by an ordinary coating technique.

The photoreceptor offers improved flexibility combined with excellent stability of photosensitivity and picture quality.

TITLE-TERMS: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEIVER PHOTOCONDUCTIVE COMPOSITION LAYER
CONTAIN PERYLENE PIGMENT PARTICLE COATING CATION ANION DYE

DERWENT-CLASS: A89 E24 G08 P84

CPI-CODES: A12-L05D; E06-D18; G06-F06;